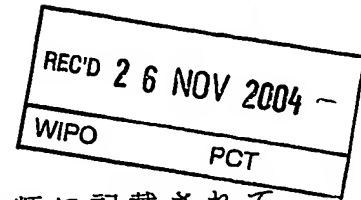


JP04/16703

04.11.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年11月 7日
Date of Application:

出願番号 特願2003-378098
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-378098]

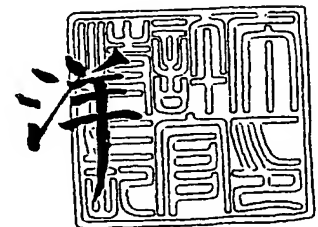
出願人 住友化学工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-308

【書類名】 特許願
【整理番号】 P156436
【提出日】 平成15年11月 7日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C 69/743
C07C 67/32
C07F 1/08

【発明者】
【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業株式会社
内
【氏名】 萩谷 弘寿

【特許出願人】
【識別番号】 000002093
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100093285
【弁理士】
【氏名又は名称】 久保山 隆
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】
【識別番号】 100113000
【弁理士】
【氏名又は名称】 中山 亨
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】
【識別番号】 100119471
【弁理士】
【氏名又は名称】 榎本 雅之
【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010238
【納付金額】 21,000円

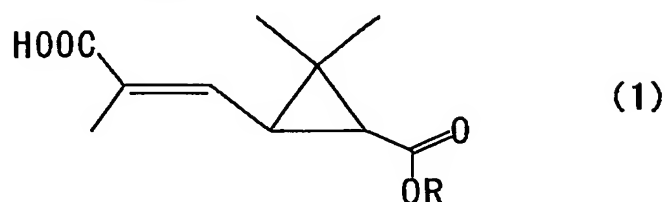
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0212949

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

式 (1)

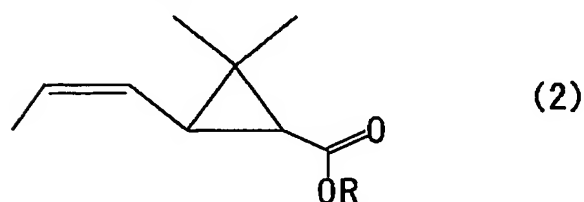
【化 1】



(式中、Rは置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表わす。)

で示される 3, 3-ジメチル-2-(2-カルボキシ-1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸エステルを銅化合物および含窒素芳香族化合物の存在下に加熱することによる式 (2)

【化 2】



(式中、Rは上記と同じ意味を表わす。)

で表される 3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項 2】

銅化合物が、1 価の銅化合物である請求項 1 に記載の 3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項 3】

銅化合物が、2 価の銅化合物と還元剤とを作用せしめてなる銅化合物である請求項 1 に記載の 3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項 4】

銅化合物が、銅金属と酸化剤とを作用せしめてなる銅化合物である請求項 1 に記載の 3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項 5】

含窒素芳香族化合物がキノリンである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の 3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸エステルの製造方法。

【請求項 6】

反応温度が 150℃ ~ 230℃ である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の 3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸エステルの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エステルの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エステルの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)-シクロプロパンカルボン酸およびそのエステルは、家庭用防疫薬の酸部分として重要な化合物である（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

かかる3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)-シクロプロパンカルボン酸エステルの製造方法としては、例えば3, 3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸エステルのウィッティッヒ反応を行う方法（例えば、特許文献2および非特許文献1参照。）、3, 3-ジメチル-2-(1-プロピニル)-シクロプロパンカルボン酸エステルを水素添加する方法（例えば、特許文献3参照。）等が報告されている。しかしながら、前者のウィッティッヒ反応による方法では工業的に取り扱い困難な試剤を使用したり、大量の廃棄物が副生する等、工業的規模での製造法としては十分とはいえず、後者の水素添加による方法では高価なパラジウム触媒を比較的多く使用すること等から、さらに工業的に有利な3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)-シクロプロパンカルボン酸エステルの製造方法の開発が切望されていた。

【0004】

一方、3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)-シクロプロパンカルボン酸の製造方法としては、脱炭酸反応による方法が知られており、例えば3, 3-ジメチル-2-(2-カルボキシ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸を無溶媒条件で加熱することにより、3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸が得られる（例えば、非特許文献2参照。）。しかし、260～320℃といった高温条件であるため特殊な反応装置が必要であり、また選択性が低いことから工業的な製法として十分なものではなかった。

【0005】

【特許文献1】特公昭54-3933号公報

【特許文献2】特開2001-261618号公報

【特許文献3】特開2000-26368号公報

【非特許文献1】J.Chem.Soc., (C), 1076 (1970)

【非特許文献2】J.Chem.Soc., (C), 2739 (1971)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

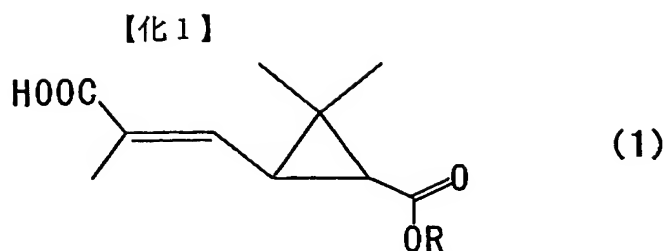
【0006】

本発明者は、上記のような状況下、さらに工業的に有利な3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸類の製造方法について鋭意検討した結果、3, 3-ジメチル-2-(2-カルボキシ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エステルを銅化合物および含窒素芳香族化合物と混合すれば、比較的低温で高選択的に脱炭酸反応が進行することを見出し、本発明に至った。

【課題を解決するための手段】

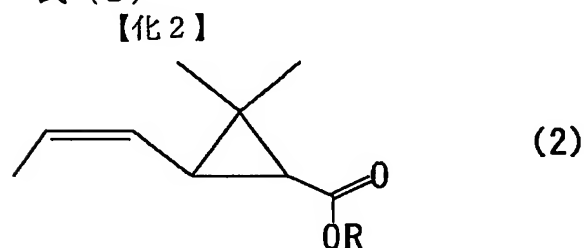
【0007】

すなわち本発明は、式(1)



(式中、Rは置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表わす。)

で示される3,3-ジメチル-2-(2-カルボキシ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エステルを銅化合物および含窒素芳香族化合物の存在下に加熱することによる式(2)



(式中、Rは上記と同じ意味を表わす。)

で表される3,3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エステルの製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明の方法によれば、工業的に取り扱いが困難な試剤または高価な試剤あるいは特殊な反応装置等を用いることなく、また大量の廃棄物を副生することなく、家庭用防疫薬の酸部分として重要な化合物である3,3-ジメチル-2-(1-プロペニル)-シクロプロパンカルボン酸エステルを製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】

式(1)で示される3,3-ジメチル-2-(2-カルボキシ-1-プロペニル)-シクロプロパンカルボン酸エステル(以下、第2菊酸エステル(1)と記載する。)の製法としては特に限定されないが、例えば、特開2000-256253号公報に記載されているように、3,3-ジメチル-2-ホルミル-シクロプロパンカルボン酸エステルと、例えばメチルマロン酸等のジカルボン酸誘導体とを、第2級アミンの存在下に反応させることにより、高収率で得ることができる。

【0011】

第2菊酸エステル(1)の置換基Rは、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表わす。

【0012】

アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-デシル基、シクロプロピル基、2,2-ジメチルシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メンチル基等の直鎖状、分枝鎖状または環状の炭素数1~20のアルキル基が挙げられる。かかるアルキル基は、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリフルオロメトキシ基等の炭素数1~20の置換されていてもよいアルコキシ基、例えばフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-クロロフェ

ノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、3-フェノキシフェノキシ基等の炭素数6~20の置換されていてもよいアリールオキシ基、例えばベンジルオキシ基、4-クロロベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、4-メトキシベンジルオキシ基、3-フェノキシベンジルオキシ基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジルオキシ基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジルオキシ基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシベンジルオキシ基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジルオキシ基等の炭素数7~20の置換されていてもよいアラルキルオキシ基、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、例えばアセチル基、エチルカルボニル基等の炭素数2~20の置換されていてもよいアシル基、例えばフェニルカルボニル基、2-メチルフェニルカルボニル基、4-クロロフェニルカルボニル基、4-メチルフェニルカルボニル基、4-メトキシフェニルカルボニル基等の炭素数7~20の置換されていてもよいアリールカルボニル基、例えばベンジルカルボニル基、4-クロロベンジルカルボニル基、4-メチルベンジルカルボニル基、4-メトキシベンジルカルボニル基等の炭素数8~20の置換されていてもよいアラルキルカルボニル基、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基等の炭素数2~20の置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、例えばフェノキシカルボニル基、2-メチルフェノキシカルボニル基、4-クロロフェノキシカルボニル基、4-メチルフェノキシカルボニル基、4-メトキシフェノキシカルボニル基等の炭素数7~20の置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基、例えばベンジルオキシカルボニル基、4-クロロベンジルオキシカルボニル基、4-メチルベンジルオキシカルボニル基、4-メトキシベンジルオキシカルボニル基等の炭素数8~20の置換されていてもよいアラルキルオキシカルボニル基、例えばカルボキシ基等で置換されていてもよく、かかる置換基で置換されたアルキル基としては、例えばクロロメチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシカルボニルメチル基等が挙げられる。

【0013】

アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等の炭素数6~20のアリール基が挙げられる。かかるアリール基は、前記置換されていてもよいアルキル基、前記アリール基、後述する置換されていてもよいアラルキル基、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリフルオロメトキシ基等の炭素数1~20の置換されていてもよいアルコキシ基、例えばフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、3-フェノキシフェノキシ基等の炭素数6~20の置換されていてもよいアリールオキシ基、例えばベンジルオキシ基、4-クロロベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、4-メトキシベンジルオキシ基、3-フェノキシベンジルオキシ基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジルオキシ基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジルオキシ基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシベンジルオキシ基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジルオキシ基等の炭素数7~20の置換されていてもよいアラルキルオキシ基、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子等の置換基で置換されていてもよい。かかる置換されていてもよいアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基、2-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、3-フェノキシフェニル基等が挙げられる。

【0014】

アラルキル基としては、例えばベンジル基、ナフチルメチル基等の炭素数7~20のアラルキル基が挙げられる。かかるアラルキル基は、前記置換されていてもよいアルキル基、前記置換されていてもよいアリール基、上記アラルキル基、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec

ーブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリフルオロメトキシ基等の炭素数1~20の置換されていてもよいアルコキシ基、例えばフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、3-フェノキシフェノキシ基等の炭素数6~20の置換されていてもよいアリールオキシ基、例えばベンジルオキシ基、4-クロロベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、4-メトキシベンジルオキシ基、3-フェノキシベンジルオキシ基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジルオキシ基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジルオキシ基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシベンジルオキシ基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジルオキシ基等の炭素数7~20の置換されていてもよいアラルキルオキシ基、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子等の置換基で置換されていてもよい。かかる置換されていてもよいアラルキル基としては、例えば4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、3-フェノキシベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジル基等が挙げられる。

【0015】

かかる第2菊酸エステル(1)としては、例えば3, 3-ジメチル-2-(2-カルボキシ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、3, 3-ジメチル-2-(2-カルボキシ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、3, 3-ジメチル-2-(2-カルボキシ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸イソプロピル、3, 3-ジメチル-2-(2-カルボキシ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸tert-ブチル、3, 3-ジメチル-2-(2-カルボキシ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸シクロヘキシル、3, 3-ジメチル-2-(2-カルボキシ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メンチル、

【0016】

3, 3-ジメチル-2-(2-カルボキシ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸ベンジル、3, 3-ジメチル-2-(2-カルボキシ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(4-クロロベンジル)、3, 3-ジメチル-2-(2-カルボキシ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル)、3, 3-ジメチル-2-(2-カルボキシ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル)、3, 3-ジメチル-2-(2-カルボキシ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシベンジル)、3, 3-ジメチル-2-(2-カルボキシ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジル)、3, 3-ジメチル-2-(2-カルボキシ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(3-フェノキシベンジル)等が挙げられる。

【0017】

本発明で用いられる銅化合物としては、例えば酸化銅(I)、酢酸銅(I)、水酸化銅(I)等の1価の銅化合物；例えば酸化銅(II)、酢酸銅(II)、水酸化銅(II)、ナフテン酸銅(II)等の2価の銅化合物と例えば水素、ヒドラジン等の還元剤とを作用せしめてなる銅化合物；銅金属と例えば酸素、過酸化水素等の酸化剤とを作用せしめてなる銅化合物等が挙げられる。

【0018】

2価の銅化合物と還元剤とを作用させる場合または銅金属と酸化剤とを作用させる場合において、かかる操作は予め実施しておいてもよく、脱炭酸反応系中で同時並行的に行ってもよい。銅金属を用いる場合は、反応性向上のために、粒度ができるだけ細かい銅金属を用いることが好ましい。

【0019】

かかる操作を予め実施しておく場合には、得られた銅化合物を取り出して脱炭酸反応に

用いてもよいし、溶液もしくはスラリー状態のままで用いてもよい。また、上記の「脱炭酸反応系中で同時並行的に行う」とは、例えば第2 菊酸エステル(1)、含窒素芳香族化合物、銅金属および酸化剤を同時に仕込んで加熱するような場合等をいう。

【0020】

かかる銅化合物の使用量は、第2 菊酸エステル(1)に対して、通常0.1~2モル倍、好ましくは0.5~1.5モル倍程度である。

【0021】

本発明で用いられる含窒素芳香族化合物としては、例えばピリジン環、キノリン環等の窒素原子を構成元素に含む含窒素芳香環を有する化合物であれば特に限定されない。含窒素芳香環は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、前記置換されていてもよいアルキル基、前記置換されていてもよいアリール基、前記置換されていてもよいアラルキル基、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、トリフルオロメトキシ基等の置換されていてもよいアルコキシ基、例えばフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、3-フェノキシフェノキシ基等の置換されていてもよいアリールオキシ基、例えばベンジルオキシ基、4-クロロベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、4-メトキシベンジルオキシ基、3-フェノキシベンジルオキシ基、2,3,5,6-テトラフルオロベンジルオキシ基、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-メチルベンジルオキシ基、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-メトキシベンジルオキシ基、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジルオキシ基等の置換されていてもよいアラルキルオキシ基、例えばアセチル基、エチルカルボニル基等の置換されていてもよいアシル基、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基等の置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、例えばフェノキシカルボニル基、2-メチルフェノキシカルボニル基、4-クロロフェノキシカルボニル基、4-メチルフェノキシカルボニル基、4-メトキシフェノキシカルボニル基等の置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基、例えばベンジルオキシカルボニル基、4-クロロベンジルオキシカルボニル基、4-メチルベンジルオキシカルボニル基、4-メトキシベンジルオキシカルボニル基等の置換されていてもよいカルボアラルキルオキシ基、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、スルホ基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基等が挙げられる。また、これら置換基のうち、隣接する置換基が結合して、その結合炭素原子を含む環を形成してもよい。

【0022】

かかる含窒素芳香族化合物としては、例えばキノリン、2-クロロキノリン、4-ニトロキノリン、ピリジン、コリジン、ニコチン酸メチル、イソキノリン等が挙げられ、好ましくはキノリンが用いられる。

【0023】

含窒素芳香族化合物の使用量は、第2 菊酸エステル(1)に対して、通常0.5モル倍以上である。その上限は特になく、溶媒を兼ねて、大過剰量用いてもよい。

【0024】

上記反応は、有機溶媒の存在下に実施してもよい。有機溶媒を使用する場合、かかる有機溶媒としては、反応を阻害しないものであれば、特に限定されずに用いられる。例えばクロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、ニトロベンゼン等の芳香族炭化水素、例えば*n*-デカン、ドデカン、テトラデカンなどの脂肪族炭化水素等が挙げられる。その使用量は、第2 菊酸エステル(1)に対して、通常0.5~100重量倍程度である。

【0025】

反応温度は、通常150℃~230℃程度の範囲である。

反応は通常、常圧で行われるが、加圧下あるいは減圧下で行っても良い。

【0026】

反応の進行は、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー、NMR、IR等の通常の分析手段により確認することができ、第2菊酸エステル(1)の消失が確認できた時点で反応を終了させることができる。

【0027】

反応終了後、目的物は、例えば、反応マスから溶媒等を留去した後、蒸留、カラムクロマトグラフィー等の通常の分離手段を用いることで単離することもできる。

【0028】

かくして得られる式(2)で示される3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エステルとしては、例えば3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸イソプロピル、3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸tert-ブチル、3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸シクロヘキシル、3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メンチル、

【0029】

3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸ベンジル、3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(4-クロロベンジル)、3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル)、3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル)、3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシベンジル)、3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジル)、3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(3-フェノキシベンジル)等が挙げられる。

【実施例】

【0030】

以下、実施例によって本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。なお、収率およびE/Z比はガスクロマトグラフィー分析法(内部標準法)の結果に基づき算出した。ここで、E/Z比とは二重結合部分のメチル基とシクロプロパン環との立体配置の比を表わす。

【0031】

(実施例1)

窒素置換した100mlのフラスコに酸化銅(I) 70mg、キノリン2g及び3, 3-ジメチル-2-(2-カルボキシー-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル 212mgを仕込み、窒素雰囲気下で180℃まで昇温し、同温度で3時間攪拌後、冷却し、反応液に10%硫酸水10gとトルエン5gを加え、分液して3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチルを含む有機層を得た。3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチルの収率は69%、E/Z比=5:95であった。

【0032】

(実施例2)

空気雰囲気下で100mlのフラスコに銅粉65mg、キノリン2g及び3, 3-ジメチル-2-(2-カルボキシー-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル 212mgを仕込み、空気雰囲気下で180℃まで昇温し、同温度で3時間攪拌後、冷却し、反応液に10%硫酸水10gとトルエン5gを加え、分液して3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチルを含む有機層を得た。3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチルの収率は52%、E/Z比=1

1 : 89であった。

【0033】

(比較例1)

窒素置換したフラスコ中で、窒素雰囲気下で行うこと以外は実施例2と同様に実施したところ、3,3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチルの収率は0.8%であり、原料の3,3-ジメチル-2-(2-カルボキシ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチルが98%回収された。

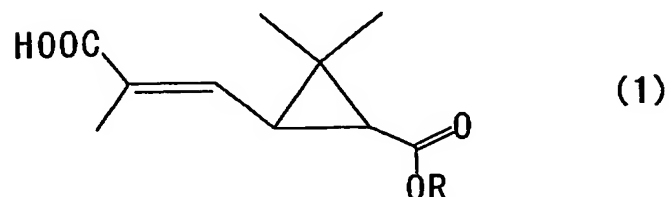
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 工業的に有利な 3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸類の製造方法を提供すること。

【解決手段】 式(1)

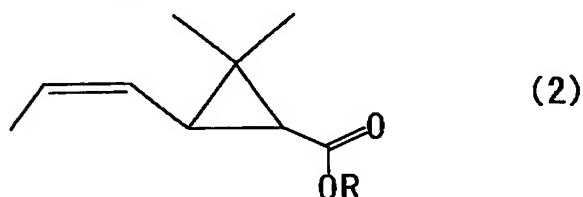
【化1】



(式中、Rは置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表わす。)

で示される 3, 3-ジメチル-2-(2-カルボキシ-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エステルを銅化合物および含窒素芳香族化合物の存在下に加熱することによる式(2)

【化2】



(式中、Rは上記と同じ意味を表わす。)

で表される 3, 3-ジメチル-2-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エステルの製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 7 8 0 9 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社